

§17. Методы описания систем многих частиц: статистический метод

Минусы динамического метода описания систем многих частиц, которые были приведены в предыдущем параграфе, заставляют сделать вывод о том, что при изучении таких систем *описание должно иметь обобщённый характер*. Оно должно рассматривать не каждую частицу системы по-отдельности, а описывать систему как совокупность большого числа частиц. Все понятия, используемые для описания системы, должны относиться не к отдельным частицам, а к их большим совокупностям. Кроме этого, «склероз» систем многих частиц (*хаотичность поведения*) свидетельствуют о том, что разговор о конкретном «состоянии» таких систем не имеет смысла. Можно лишь говорить о том, что система частиц *вероятно* будет находиться в том или ином «состоянии». Т.к. мы не сможем точно предсказывать, поведение системы, то нам будет казаться, что её поведение *случайно*.

Законы поведения совокупностей большого количества частиц исследуются *статистическими методами* и носят название статистических закономерностей. Описания этих методов строятся на *понятиях теории вероятности и математической статистики*.

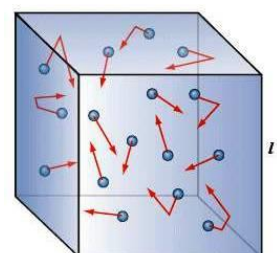
К сожалению, объём курса не позволяет нам остановиться подробно на статистическом методе описания систем многих частиц, но некоторые понятия этого метода мы всё же в дальнейшем использовать будем.

Договоримся о следующем:

- 1) число частиц системы со времен не изменяется $N = const$;
- 2) все частицы системы одинаковы по своим свойствам и равноправны в своём поведении;
- 3) поведение частиц системы независимо (положение в пространстве и скорость движения i частицы системы не зависит от положения в пространстве и скорости движения j частицы).

Среднее значение случайной величины

Итак, *характеристики, описывающие системы многих частиц, изменяются случайным образом*. Например, попробуйте определить величину скорости частицы газа в баллоне или число частиц в некоторой его части. Более или менее предсказуемой величиной будет являться *среднее значение* характеристики. И чем больше нам попало частиц, тем точнее будет получаться среднее значение.



Пример: средний балл на сессии в одиннадцати группах нашего потока ИКНТ. Средний балл будет отличаться от группы к группе. Но мы можем сосчитать средний балл на осенней сессии всего университета. Скорей всего от сессии к сессии он меняться не будет. {Если он будет падать, то такое изменение не будет случайным. Наверное, можно будет говорить о падении уровня подготовки на предшествующих курсах, и это будет уже предмет другого разговора.}

Предположим, что мы собираемся сосчитать среднее значение модуля скорости частиц некоторой системы с большим N (газ в баллоне). Согласно представлениям физики, величина скорости в такой системе может принимать любые значения из интервала: $v \in [0; \underbrace{3 \cdot 10^8}_m) \text{ м/с}$, причём некоторые значения могут повторяться, т.е. величина скорости у разных частиц может быть одинаковой. Сумма величин скорости всех частиц системы равна

$$\sum_{j=1}^N v_j = \underbrace{v^{[1]} + v^{[m]} + v^{[4]} + v^{[m]} + v^{[1]} + v^{[1]} + \dots + v^{[3]}}_{N \text{ слагаемых}} =$$

m – число вариантов значений скорости частиц, N – число частиц системы. Сгруппировав слагаемые по одинаковым значениям скорости, получим:

$$= N_1 v^{[1]} + \dots + N_m v^{[m]}$$

N_i – количество повторений значения скорости.

Найдем $\langle v \rangle$ – среднее значение скорости для нашей системы, разделив полученную сумму на количество частиц в системе:

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N v_j}{N} = \frac{N_1 v^{[1]} + \dots + N_m v^{[m]}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^m N_i v^{[i]}}{N} = \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{N} v^{[i]},$$

где $\frac{N_i}{N}$ – относительное число частиц, имеющих некоторое значение величины скорости.

Среднее значение дискретной случайной величины равно

$$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{N} v^{[i]}.$$

Дискретной случайной величиной – называют величину, имеющую конечное (или счётное) множество значений. Например, количество выпавших «орлов» при n бросков монетки; число жителей в населённых пунктах.

На самом деле величина скорости частицы не является дискретной величиной. Чем лучше наш измерительный прибор, тем больший набор значений величины скорости частиц мы

будем иметь ($m \rightarrow \infty$), и тем меньше будет число частиц, у которых значения скорости будут совпадать ($N_i \rightarrow 0$).

Поэтому, правильнее говорить не о конкретном значении модуля скорости частицы v , а о том, что значение модуля скорости принадлежит некоторому интервалу значений $v \in [v; v + dv]$. Например, $v \in [498; 498,5]$, м/с. А N_i заменить на dN – число частиц, скорость которых попадает в заданный промежуток значений шириной dv . В этом случае знак $\sum_{i=1}^m N_i v_i$ в определении среднего значения заменится на определённый интеграл $\int dN \cdot v$.

по всему диапазону значений

Случайные величины, значения которых принадлежат некоторому ограниченному или неограниченному интервалу, называются *непрерывными*.

Среднее значение непрерывной случайной величины:

$$\langle v \rangle = \int \frac{dN}{N} \cdot v, \quad (1)$$

по всему диапазону значений v

где $\frac{dN}{N}$ – относительное число частиц (доля частиц).

Это определение универсально. Среднее квадратичное (среднеквадратичное) значение непрерывной случайной величины:

$$\langle v^2 \rangle = \int \frac{dN}{N} \cdot v^2.$$

по всему диапазону значений v

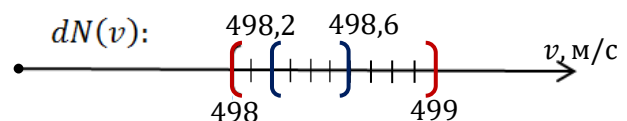
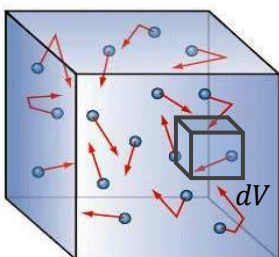
Относительное число (доля) частиц

$\frac{dN}{N} = dw$ – относительное число (доля) частиц, значение какого-либо параметра которых удовлетворяет некоторому условию.

Продолжим наши эксперименты по определению величины скорости частиц для

системы «газ в баллоне». Сравним относительное число частиц $\frac{dN(v)}{N}$, значения скорости которых принадлежат некоторому интервалу $v \in [v; v + dv]$. В первом случае маленькому

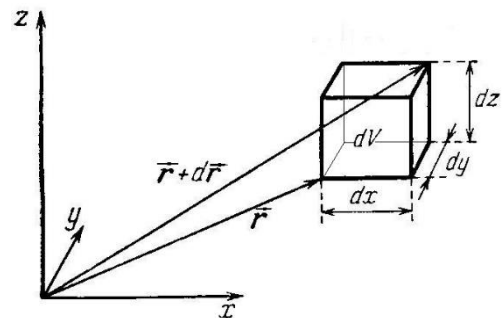
[498,2; 498,6], м/с и во втором большому [498; 499], м/с. Очевидно, что чем больше ширина интервала, тем больше число частиц, значения скорости которых в него попадают, т.е. тем выше относительное число частиц $\frac{dN(v)}{N}$. Другой пример, относительное число частиц в большом и маленьком кубике (см. рис) – в большом кубике с очевидностью



больше. Оба примера свидетельствуют о том, что относительное число частиц пропорционально величине интервала, в который попадает интересующий нас параметр. В первом примере модуль скорости частиц: $\frac{dN(v)}{N} \sim dv$, во втором – радиус-вектор частиц: $\frac{dN(\vec{r})}{N} \sim dV$. Ещё приведённые примеры показывают, что сам интервал зависит от того, о какой характеристике системы идёт речь. Если характеристика скалярная (как модуль скорости v), то интервал представляет собой отрезок шириной dv – одномерный интервал. Если характеристика – вектор (как радиус-вектор \vec{r} во втором примере), то интервал – трёхмерный объект.

В нашем примере, если используем ДСК: $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$, $dV = dx \cdot dy \cdot dz = d^3\vec{r}$ соответственно. Здесь учтено, что вектор имеет определённое значение только в том случае, если три его компоненты попадают

каждая в свой одномерный интервал: $x \in [x; x + dx]$
 $y \in [y; y + dy]$
 $z \in [z; z + dz]$



Таким образом, относительное число частиц пропорционально ширине интервала и зависит от того, что за параметр мы пытаемся определить. Коэффициент пропорциональности в такой зависимости носит название *функции распределения*:

$$\frac{dN(v)}{N} = F(v) \cdot dv,$$

$$\frac{dN(\vec{r})}{N} = f(\vec{r})dV = f(\vec{r}) \cdot dxdydz = f(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r}$$

$$\frac{dN(\vec{v})}{N} = \psi(\vec{v})dV = \psi(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z = \psi(\vec{v}) \cdot d^3\vec{v}$$

$F(v)$, $f(\vec{r})$, $\psi(\vec{v})$ – функции распределения

Условие нормировки функции распределения: представим, что для нашего газа в сосуде мы переловили все частицы, измерили величину скорости каждой, и соответственно сосчитали относительное число частиц для каждого интервала значений скорости. Теперь сложим все $\frac{dN(v)}{N}$, т.е. по всем интервалам на всём множестве значений $v \in [0; 3 \cdot 10^8)$ м/с, у

нас должна получиться единица, т.к. $\int_{\text{по всему диапазону значений}} dN = N$:

$$\Rightarrow \int_{\text{по всему диапазону значений } v} \frac{dN(v)}{N} = 1$$

Следовательно, для функции распределения модуля скорости: $\int F(v)dv = 1$
по всему диапазону значений v

Условие нормировки справедливо для любой функций распределения:

$$\int \psi(\vec{v})d^3\vec{v} = 1$$

по всему диапазону значений

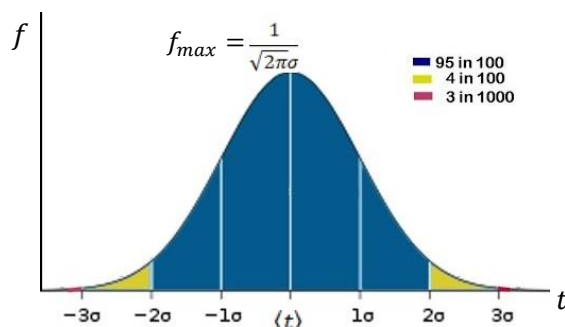
Примеры функций распределения

I. Функция распределения Гаусса.

Используется в тех ситуациях, когда случайная величина дана в наиболее общих условиях.

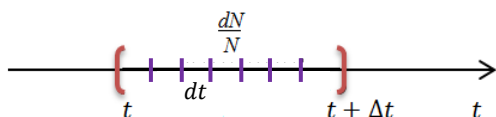
Нормальное распределение или *распределением Гаусса*, — функция распределения, которая играет важнейшую роль во многих областях знаний, особенно в физике. Физическая величина подчиняется нормальному распределению, когда она подвержена влиянию огромного числа случайных помех (или если некая величина образуется в результате сложения многих случайных слабо взаимозависимых величин, каждая из которых вносит малый вклад относительно общей суммы). Ясно, что такая ситуация крайне распространена, поэтому можно сказать, что из всех распределений в природе чаще всего встречается именно нормальное распределение — отсюда и произошло одно из его названий.

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(t - \langle t \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2)$$



σ — *среднеквадратичное отклонение*, наиболее распространённый показатель рассеивания значений случайной величины относительно её среднего значения $\langle t \rangle$ — (ширина распределения).

Относительное число значений, попавших в конечный интервал шириной Δt :



$$\frac{\Delta N}{N} = \int_t^{t+\Delta t} \frac{dN(t)}{N} = \int_t^{t+\Delta t} f(t)dt.$$

II. *Функция распределения для компонент вектора скорости (распределение Максвелла для компоненты вектора скорости частицы).*

Как было сказано выше, за 1 с частиц газа, находящегося при НУ испытывает $\sim 10^9$ столкновений, поэтому можно сказать, что любая из компонент вектора скорости (v_x, v_y, v_z) зависит от многих случайных слабо взаимосвязанных факторов.

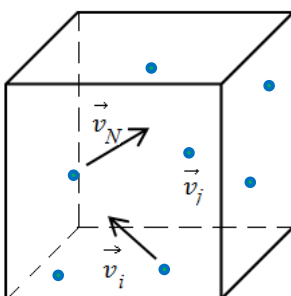
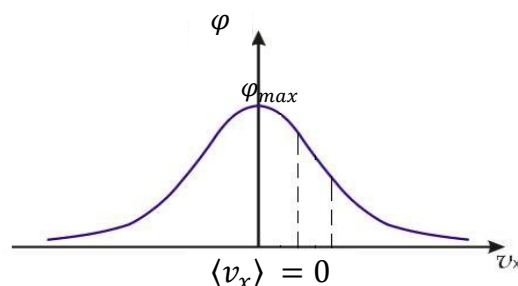
Все направления скоростей равноправны, и в среднем численные значения проекций скоростей частиц, движущихся по и против каждой из осей OX, OY, OZ , равны. Это вытекает из закона сохранения импульса: если бы предположение было неверным, то баллон с газом мог бы прийти в движение из-за того, что в одну его стенку частицы газа толкали бы интенсивнее, чем в противоположную.

Исходя из этих предположений, Джеймс Клерк Максвелл доказал, что проекции скоростей частиц распределены по Гауссу (2). Что средние значения проекций скорости равны нулю: $\langle v_x \rangle = 0; \langle v_y \rangle = 0; \langle v_z \rangle = 0$, как следствия из равноправия направления скоростей, а среднеквадратичное отклонение $\sigma^2 = \frac{kT}{m}$:

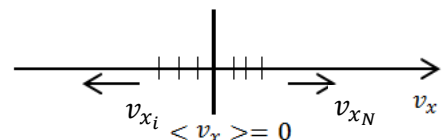
$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) \quad (2)$$

где T – абсолютная температура системы ($[T] = K$), $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{К}$ – постоянная Больцмана, являющаяся частью многих физических законов, m – масса частицы системы.

$$\varphi(\langle v_x \rangle) = \varphi(0) = \varphi_{max}$$



Частицы системы одинаковы, ведут себя независимо и, то, сколько летит в одну сторону, столько же движется и в другую. Поэтому, действительно, должно выполняться $\langle v_x \rangle = 0$.



Проверим, не противоречит ли это данному выше определению среднего значения случайной величины (1).

$$\langle v_x \rangle = \int \frac{dN(v_x)}{N} \cdot v_x,$$

по всему диапазону значений v_x

где $v_x \in (-3 \cdot 10^8; 3 \cdot 10^8)$ м/с.

Для простоты счёта заменим конечный интервал $v_x \in (-3 \cdot 10^8; 3 \cdot 10^8)$ м/с на неограниченный $v_x \in (-\infty; +\infty)$ м/с. Это возможно, т.к. экспонента в нормальном распределении очень быстро убывает и практически обращается в ноль при скоростях $v \ll c$.

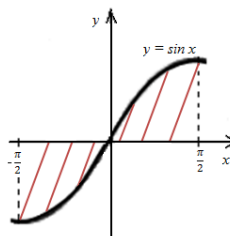
$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \int_{\text{по всему диапазону значений } v_x} v_x \cdot \frac{dN(v_x)}{N} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \cdot \varphi(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{kT}{m} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right)}_z \underbrace{d \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right)}_z = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right) \sqrt{\frac{kT}{m}} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) \Big|_{+\infty}^{-\infty} = \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(\frac{1}{\exp \left(\frac{m(-\infty)^2}{2kT} \right)} - \frac{1}{\exp \left(\frac{m(+\infty)^2}{2kT} \right)} \right) = 0 \end{aligned}$$

$\left\{ \left(-\frac{kT}{m} \right) \cdot \left(-\frac{m}{kT} \right) v_x dv_x = \left(-\frac{kT}{m} \right) d \left(-\frac{m v_x^2}{2kT} \right) \right\}$

$\int e^z dz = e^z; (e^z)' = e^z$

«-» учли, поменяв местами пределы интегрирования

Другой способ вычисления такого интеграла: геометрически определённый интеграл выражает площадь фигуры, ограниченной графиком функции. Т.к. график нечётной функции всегда симметричен относительно начала координат, то площади заштрихованных частей равны. Следовательно, интеграл нечетной функции в симметричных пределах всегда равен нулю. Пример, $y = \sin x$ на промежутке от $-\frac{\pi}{2}$ до $\frac{\pi}{2}$.



$\sin x$ - нечетная функция
 S фигуры = 0

$$\underbrace{v_x}_{\text{нечётная функция}} \cdot \underbrace{\exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right)}_{\text{чётная функция}}, \text{ промежуток } (-\infty; +\infty) - \text{симметричный} \Rightarrow S = 0$$

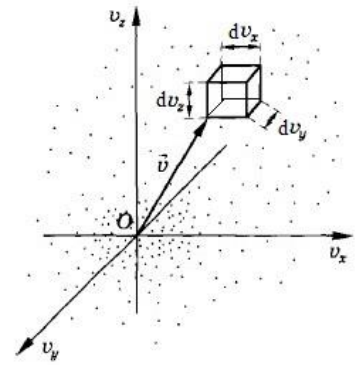
$$\langle v_x \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x = 0$$

Сосчитаем ещё средний квадрат проекции скорости на ось x , используя $\langle v_x \rangle = 0$:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{\text{по всему диапазону значений } v_x} v_x^2 \cdot \frac{dN(v_x)}{N} = \int_{\text{по всему диапазону значений } v_x} (v_x - \langle v_x \rangle)^2 \cdot \frac{dN(v_x)}{N} \stackrel{\text{def}}{=} \sigma^2 = \frac{kT}{m}.$$

III. Функция распределения для вектора скорости (распределение Максвелла для вектора скорости частицы):

По аналогии с тем, что мы говорили про радиус-вектор частиц системы, интервал dV , в который может попадать вектор скорости частиц, тоже будет трёхмерным: $\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$, $dV = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = d^3\vec{v}$. Компоненты вектора \vec{v} принадлежат соответствующим одномерным интервалам:



$$\vec{v} \Leftrightarrow \begin{cases} v_x \in [v_x; v_x + dv_x] \\ v_y \in [v_y; v_y + dv_y] \\ v_z \in [v_z; v_z + dv_z] \end{cases} \quad (3)$$

Мы договорились, что все направления движения частиц системы равноправны, а поведение частиц независимо, поэтому относительное число частиц, вектор скорости которых попадает в интервал $dV = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = d^3\vec{v}$, может быть найдено перемножением относительного числа частиц, для проекций скоростей которых выполняются написанные выше одномерные интервалы (3):

$$\frac{dN(\vec{v})}{N} = f(\vec{v})dV = \frac{dN(v_x)}{N} \cdot \frac{dN(v_y)}{N} \cdot \frac{dN(v_z)}{N} = \varphi(v_x)dv_x \cdot \varphi(v_y)dv_y \cdot \varphi(v_z)dv_z =$$

Значение x – проекции вектора скорости не зависит от значений y, z – проекции вектора скорости, т.е. значения v_x, v_y, v_z никак не связаны.

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dV. \end{aligned}$$

Функция распределения Максвелла для вектора скорости:

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Заметим, что функция распределения Максвелла для вектора скорости зависит только от квадрата его модуля и не зависит от направления. Следовательно, можно получить распределение частиц только по модулю скорости.

Мы анализировали распределение частиц по скоростям, считая долю dN частиц со скоростями в интервале $[v, v + dv]$ в системе из N частиц. Но поскольку все частицы

одинаковы, можно просто N раз посмотреть на одну частицу и сосчитать сколько раз ее скорость попадет в заданный интервал. Ситуацию можно сравнить с бросанием кубика: можно бросить N кубиков 1 раз, а можно 1 кубик бросить N раз. Очевидно, что среднее число выпадения, например, 6 в обоих случаях будет одинаково. Применительно к одному кубику или одной частице $\frac{dN}{N} = dw$ будет называться *вероятностью*. Поэтому функции Максвелла также являются *плотностью вероятности* застать частицу с заданной скоростью.

IV. Распределение Больцмана.

Описывает распределение частиц системы в пространстве. Если на частицы не действуют внешние силы, то они распределяются по пространству равномерно – количество частиц dN во всех dV будет практически одинаковым. Если же на частицы действует внешняя сила, то они будут скапливаться там, куда их толкает эта сила.

Так же как и распределение по скоростям зависит от кинетической энергии частицы и температуры $\frac{mv^2}{2kT}$, распределение частиц по пространству зависит от потенциальной энергии частиц, которая, как можно вспомнить из курса механики, является функцией положения в пространстве (см. §9). Распределение частиц в пространстве есть распределение частиц по радиус-вектору:

$$\frac{dN(\vec{r})}{N} = f(\vec{r})dV -$$

относительное число частиц, радиус вектор которых принадлежит трёхмерному интервалу $dV = dx \cdot dy \cdot dz = d^3\vec{r}$ (см. начало параграфа). Разделим это выражение на dV и умножим на число частиц системы N :

$$N \cdot f(\vec{r}) = \boxed{\frac{dN(\vec{r})}{dV} = n(\vec{r})} -$$

концентрация частиц.

$$\boxed{n(\vec{r}) = n(\vec{r}_0) \exp\left(-\frac{E_{\text{пот}}(\vec{r}) - E_{\text{пот}}(\vec{r}_0)}{kT}\right)} - \quad (4)$$

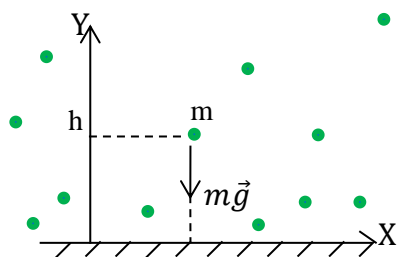
распределение Больцмана позволяет рассчитывать концентрацию газа, находящегося в равновесном состоянии во внешнем силовом поле.

Как уже говорилось в §9, за точку отсчёта в пространстве можно выбрать точку, в которой $E_{\text{пот}}(\vec{r}_0) = 0$. Концентрацию частиц в этой точке обозначим $n(\vec{r}_0) = n_0$, тогда формула (4) принимает более простой вид

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{пот}}(\vec{r})}{kT}\right).$$

Анализ распределения Больцмана показывает, что концентрация молекул газа тем выше, чем меньше их потенциальная энергия. Кроме этого, с понижением температуры

увеличивается отличие концентраций в точках с различными значениями потенциальной энергии молекул. А при стремлении температуры к абсолютному нулю, молекулы начинают скапливаться в месте, где их потенциальная энергия принимает наименьшее значение.

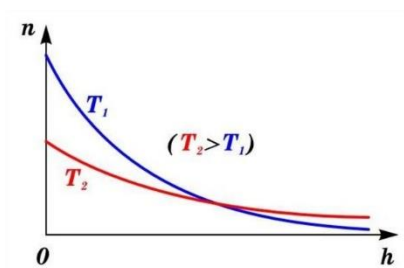


Представим систему частиц, находящуюся в однородном поле силы тяжести: $E_{\text{пот}}(\vec{r}) = E_{\text{пот}}(h) = mgh$. Начало отсчёта – поверхность земли $h = 0$, $n_0 = n(0)$ – концентрация частиц системы у поверхности. Распределение Больцмана для концентрации частиц: $n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$.

Воспользуемся основным уравнением молекулярно-кинетической теории $P = nkT$ {пока используем школьные знаниями, сами получим его позднее}.

$P_0 = n_0 kT$ – давление газа у поверхности земли. Это позволит определить зависимость давления от высоты:

$$P(h) = P_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right).$$



Если вместо массы частицы m подставить молярную массу газа $\mu = m \cdot N_A$, а от постоянной Больцмана перейти к газовой постоянной $R = k \cdot N_A = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, то получится зависимость, носящая название *барометрической формулы*:

$$P(h) = P_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right). \quad (5)$$

Она, в частности, позволяет рассчитывать зависимость давления атмосферы от высоты в случае, если температура атмосферы постоянна, а гравитационное поле – однородно. Для реальной атмосферы Земли на высотах примерно до 10 км её температура уменьшается в среднем на 6 К на 1 км подъема. Далее до высот порядка 20 км температура остается практически постоянной, а выше – постепенно возрастает до ~ 270 К на высоте около 55 км. На этой высоте давление атмосферы становится уже меньше 0,001 от атмосферного давления на уровне моря.

Несмотря на указанную зависимость температуры атмосферы Земли от высоты, формула (5) позволяет достаточно точно определять высоту по результатам измерения давления, что нашло применение в приборах, предназначенных для определения высоты полета самолетов.

Оценим давление на высоте 10 км над Землёй, где температура составляет около -55°C , ($T = 218 \text{ K}$), молярная масса воздуха $\mu = 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, давление у поверхности Земли – нормальное $P_0 = 10^5 \text{ Па}$:

$$P = 10^5 \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 218}\right) \approx 0,2 \cdot 10^5 = 0,2 \text{ атм}$$